

5/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011178168

WPI Acc No: 1997-156093/199715

Composite dental material for fillings, bonding crowns or making dentures, inlays, crowns etc. - comprises a metal oxide-silica-organic cpd. complex cpd.

Patent Assignee: GC CORP (GCDE) ; GC DENTAL IND CORP (GCDE)

Inventor: SATO H

Number of Countries: 004 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 19634189	A1	19970227	DE 1034189	A	19960823	199715	B
GB 2304720	A	19970326	GB 9617030	A	19960814	199716	
JP 9059119	A	19970304	JP 95235987	A	19950823	199719	
US 5773489	A	19980630	US 96689779	A	19960814	199833	
GB 2304720	B	19990818	GB 9617030	A	19960814	199935	

Priority Applications (No Type Date): JP 95235987 A 19950823

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19634189	A1	20		A61K-006/02	
GB 2304720	A	50		A61K-006/093	
JP 9059119	A	17		A61K-006/08	
US 5773489	A			A61K-006/00	
GB 2304720	B			A61K-006/093	

Abstract (Basic): DE 19634189 A

Inorganic - organic composite dental filling material in whose particles visible light at 360 - 830 nm does not scatter and having a refractive index (nD) for the sodium D-line of 1460 - 1600, comprises a cpd. of formula (I)

$aM1Ox/2.bSiO2.cM2O(4-i-j)/2R1iR2j$ (I)

M1 = Ti, Zr, Y, La, Ta or Al, bonded to Si or M2 via a crosslinking O atom ; M2 = Si and / or Ti ; R1 = non-functional gp. ; R2 = organic cpd. reacted with an organic functional gp. ; $a/(a + b) = 0 - 0.65$; $c/(a + b) = 0.02 - 3$; $i = 0 - 2$; $j = 1 - 3$; $(i + j) = 1 - 3$; and x = valency of M1.

Pref., if M2 is Si then R2 is an organic cpd. that has been reacted with a cpd. contg. an unsatd. double bond, glycidyloxy, amino, mercapto or alkoxy gp., and if M2 is Ti then R2 is an organic cpd. that has been reacted with a cpd. contg. an unsatd. double bond or an amino gp. R1 is phenyl and / or 1-10C alkyl. M1 is chosen from one or more of Zr, Y, La or Ta and $a/(a + b) = 0.1 - 0.65$.

USE - Used as filling material or bonding agent for securing artificial crowns, or for inlays, crowns, bridges or dentures.

ADVANTAGE - Improved surface smoothness with resistance to abrasion, improved matrix mechanical properties and reduced transparency.

Dwg.0/0

Derwent Class: D21; E11

International Patent Class (Main): A61K-006/00; A61K-006/02; A61K-006/08; A61K-006/093

International Patent Class (Additional): A61K-006/027; A61K-006/083; C08F-283/12; C08G-077/20; C08G-079/00

?



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 196 34 189 A 1**

(51) Int. Cl. 6:
D7
A 61 K 6/02
A 61 K 6/027
A 61 K 6/083

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
23.08.95 JP 235987/95

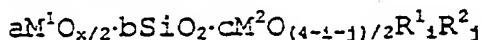
(71) Anmelder:
GC Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner, 81671 München

(72) Erfinder:
Sato, Hisashi, Tokio/Tokyo, JP

(54) Anorganisch-organische Dental-Verbundfüllungsmaterialien

(57) Anorganisch-organische Dental-Metallverbundfüllungsmaterialien sind gezeigt, die sichtbares Licht von 360 bis 830 nm in ihren Teilchen nicht streuen, einen Brechungsindex nD der D-Linie von Natrium im Bereich von $1,460 \leq nD \leq 1,600$ haben und die durch die folgende empirische Durchschnittsformel dargestellt sind:



worin bedeuten:
 M^1 ist ein Mitglied oder mehrere Mitglieder, ausgewählt aus Ti, Zr, Y, La, Ta und Al, das an Si oder M^2 über den vernetzten Sauerstoff gebunden ist; und $\frac{x}{2}$ ist die Wertigkeit von M^1 ;

M^2 ist Si und/oder Ti;
 R^1 ist eine nicht-funktionelle Gruppe; und R^2 ist eine organische Verbindung, die mit einer organischen funktionellen Gruppe umgesetzt ist;

ist 0, 1 oder 2; und $\frac{i}{2}$ ist 1, 2 oder 3, vorausgesetzt, daß $\frac{1}{2}$ und die Gleichung $\frac{1}{2} + \frac{i}{2} \leq 3$ erfüllen; und a , b und c sind jeweils ein molares Verhältnis, vorausgesetzt, daß a , b und c die Gleichungen $0 \leq a/(a+b) \leq 0,65$ und $0,02 \leq c/(a+b) \leq 3,0$ erfüllen.

DE 196 34 189 A 1

DE 196 34 189 A 1

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Füllungsmaterialien, die als Zahnerhaltungsmaterialien und Zahnersatz verwendet werden. (Der Ausdruck "Zahnerhaltungsmaterial" umfaßt auch Zahnersatz.) Die Füllungsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung sind mit polymerisierbaren Monomeren, Polymerisationskatalysatoren und dergleichen gemischt und werden dann als Zahnerhaltungsmaterialien geliefert. Die Zahnerhaltungsmaterialien, auf die sich die vorliegende Erfindung bezieht, werden als Dental-Verbundharz bezeichnet und bedeuten Zahnerhaltungsmaterial für Füllungen, Kronen-Prothesen und als Inlays, Kronen und Brücken, Prothesenmaterialien und Zahnaufsatz-Konstruktionsmaterialien.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 15 Bisher wurden Füllungsmaterialien, die mit polymerisierbaren Monomeren und Polymerisationskatalysatoren gemischt sind und dann für Zahnerhaltungsmaterialien verwendet werden, grob wie folgt eingeteilt.

Füllungsmaterialien (1)

- 20 Gemahlene Produkte von synthetischen oder natürlichen anorganischen Verbindungen, wie Quarz, Kieselglas, Alkali- und Erdalkalialuminosilicatgläser, Alkali- und Erdalkalialuminoborsilicatgläser, Erdalkalialuminosilicatgläser und Erdalkalialuminoborsilicatgläser

Füllungsmaterial (2)

- 25 Sphärische Pulver von Siliciumdioxid oder Silicatgläsern, hergestellt durch das Sol-Gel-Verfahren oder die Selbstverbrennung von Metallen.

Füllungsmaterialien (3)

- 30 Kolloidale Kieselsäure mit einer Größe im Nanometerbereich, hergestellt durch Dampfphasenverfahren.

Füllungsmaterialien (4)

- 35 Gemahlene Produkte von anorganisch-organischen Verbundverbindungen, hergestellt durch Mischen und dann Polymerisieren der oben beschriebenen Füllungsmaterialien (1), (2) oder (3) mit polymerisierbaren Monomeren.

Füllungsmaterialien (5)

- 40 Anorganisch-organische eingekapselte Verbundpulver, enthaltend die oben beschriebenen Füllungsmaterialien (1), (2) und (3) als Kern und polymerisierbare Monomere als Beschichtungsmaterial.

Füllungsmaterialien (6)

- 45 Organische Füllungsmaterialien, wie PMMA, das keinen organischen Füller enthält.

Andere

- 50 Füllungsmaterialien, in welchen die Oberflächen der oben beschriebenen Füllungsmaterialien (1), (2) oder (3) mit einem Verarbeitungsmittel modifiziert sind, um die Benetzbarkeit mit polymerisierbaren Monomeren zu verbessern, die eingemischt werden sollen, oder einem Verarbeitungsmittel, das zur Umsetzung damit fähig ist.

- 55 Je nach dem Verwendungszweck der Zahnerhaltungsmaterialien, werden verschiedene Arten von Füllungsmaterialien, polymerisierbarer Monomeren und Polymerisationsinitiatoren geeignet ausgewählt, und die verschiedenen Funktionen, wie beschrieben, werden je nach den jeweiligen Zwecken erteilt.
Geeignete Konsistenz und Handhabung
Mechanische Festigkeit

- 60 Geringes Polymerisationsschrumpfen
Abriebbeständigkeit

- Koeffizient der thermischen Ausdehnung nahe dem der Zähne
Geeignete Transparenz
Oberflächenglätte

- 65 Obwohl die oben beschriebenen gemahlenen Produkte von anorganischen Verbindungen als Füllungsmaterialien (1) zur geeigneten Konsistenz und Handhabung, der mechanischen Festigkeit, dem geringen Polymerisationsschrumpfen, dem Koeffizienten der thermischen Ausdehnung nahe dem der Zähne und der geeigneten Transparenz beitragen, beeinträchtigen sie die Oberflächenglätte, was zur Verringerung der Abriebfestigkeit führt. Obwohl Füllungsmaterialien mit einer maximalen Teilchengröße von 2 µm und einer mittleren Teilchen-

größe von etwa 0,1 bis 0,9 µm (sogenannte "Submikron-Füller"), die in den letzten Jahren benutzt wurden, eine Oberflächenglätte wie der der natürlichen Zähne unmittelbar nach der Restaurierung verleihen, geht ihre Glätte in der Kavität mit der Zeit verloren. Auch neigen sie dazu, da die "Submikron-Füller" sehr klein sind, in den Funktionen bezüglich des geringen Polymerisationsschrumpfens und des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung nahe dem der Zähne, niedriger zu werden.

Obwohl die sphärischen Pulver von Glas als Füllungsmaterialien (2) zur mechanischen Festigkeit, Abriebbeständigkeit, dem Koeffizienten der thermischen Ausdehnung nahe dem der Zähne und der Oberflächenglätte beitragen, sind sie nicht überlegen bezüglich des geringen Polymerisationsschrumpfens und der geeigneten Transparenz. Präparationen der Füllungsmaterialien (2) mit ausreichenden Brechungsindices sind schwierig. Wenn jedoch Unterschiede im Brechungsindex zwischen den Füllungsmaterialien und den Matrices bestehen, wird das erhaltene Zahnerhaltungsmaterial opak. Insbesondere in dem Fall, wo die Füllungsmaterialien noch feiner zubereitet werden als die Füllungsmaterialien (1), wird das erhaltene Zahnerhaltungsmaterial opak. Das Füllungsmaterial (2) streut Licht mit einer spezifischen Wellenlänge im sichtbaren Bereich innerhalb eines vorgeschriebenen Teilchengrößenbereiches und verleiht eine besondere Opakität (Opaleszenz). Aus diesem Grund ist die Menge an Füllungsmaterial (2) klein, um die Transparenz aufrechtzuerhalten, die für Zahnerhaltungsmaterialien notwendig ist, und das Füllungsmaterial (2) wird im allgemeinen in Kombination mit dem Füllungsmaterial (1) benutzt. Auch ist die Art der polymerisierbaren Monomeren, die benutzt werden können, beschränkt.

Obwohl kolloidale Kieselsäure als Füllungsmaterial (3) zur geeigneten Konsistenz und Handhabung und der Oberflächenglätte beiträgt, kann von ihm nicht erwartet werden, daß es die anderen Funktionen zeigt. Das Füllungsmaterial (3) verleiht Opaleszenz, wie das Füllungsmaterial (2), innerhalb eines vorgeschriebenen Teilchengrößenbereiches. Das Füllungsmaterial (3) spielt eine Hilfsrolle für das Füllungsmaterial (1).

Obwohl die gemahlenen Produkte von anorganischen-organischen Verbundverbindungen als Füllungsmaterial (4) und die anorganischen-organischen eingekapselten Verbundpulver als Füllungsmaterial (5) zu der geeigneten Konsistenz und Handhabung und zum geringen Polymerisationsschrumpfen beitragen, bleiben, da sie die Nachteile der anorganischen Füllungsmaterialien, die darin enthalten sind, nicht überwinden können, nicht nur die Merkmale des Füllungsmaterials (1), wie oben beschrieben, sie sind auch nachteilig zur Erzielung eines Koeffizienten der thermischen Ausdehnung nahe dem der Zähne.

Obwohl die organischen Füller als Füllungsmaterial (6) zur geeigneten Konsistenz und Handhabung, dem geringen Polymerisationsschrumpfen, der geeigneten Transparenz und der Oberflächenglätte beitragen, tragen sie überhaupt nicht dazu bei, mechanische Festigkeit und Abriebbeständigkeit zu zeigen.

Das heißt, daß organische Füller mit einer Größe, welche die Submikron-Größenordnung übersteigt, sehr verschieden sind in der Härte von dem Matrixharz, so daß ihre Abriegeschwindigkeit in der Mundhöhlung verschieden ist von der der letzteren. Daher wird eine Unebenheit auf der Oberfläche erzeugt, und es erfolgt ein Auftreten des Füllers, wodurch die Oberflächenglätte verlorengeht. Da auch die Herstellung von sehr feinen sphärischen anorganischen Füllern mit annehmbaren Brechungsindices schwierig ist, verleihen sie Opaleszenz, wenn ein Unterschied im Brechungsindex zu dem des Matrixharzes besteht. So ist ihre Menge bei der Verwendung tatsächlich beschränkt. Außerdem ist die feine kolloidale Kieselsäure mit einer Größe im Nanometerbereich schlecht in der mechanischen Verstärkungswirkung und wird zusammen mit dem Matrixharz abgerieben.

Als andere Füllungsmaterialien gibt es einen Füller vom sogenannten [Alkoxid + Kupplungsmittel]-Typ als sphärische oder sphäroidale Teilchen, die in situ durch gemeinsame Hydrolyse von Metallalkoxiden und Metallalkoxiden, die organische funktionelle Gruppen enthalten, wie dies in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 2-248315, der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 2-225302 und der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 2-288815 beschrieben ist. Diese Teilchen haben organische funktionelle Gruppen im Inneren und auf den Oberflächen, und wenn sie als Füller für Zahnerhaltungsmaterialien benutzt werden, können nur die organischen funktionellen Gruppen, die auf den Oberflächen freiliegen, mit dem Matrixharz reagieren. Dieser Füller ist identisch zu einem, der erhalten wird, wenn man einen existierenden anorganischen Füller der Oberflächenbehandlung mit einem Alkoxyd, das organische funktionelle Gruppen enthält und im allgemeinen als Silankuppungsmittel bezeichnet wird, unterzieht und entspricht dem oben beschriebenen Füllungsmaterial (2).

Außerdem gibt es einen Füller vom sogenannten [(Alkoxid + Kupplungsmittel) + organische Verbindung]-Typ als sphärische oder sphäroidale Teilchen von anorganisch-organischem Verbund, hergestellt durch gemeinsame Hydrolyse von Metallalkoxiden und Metallalkoxiden, die organische funktionelle Gruppen enthalten, um in situ sphärische oder sphäroidale Teilchen zu bilden, die dann mit Vinylmonomeren versetzt und gepropft werden, während die Polymerisation in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationskatalysators erfolgt, wie dies in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 4-15209 gezeigt ist. Während jedoch der Füller, wie er in diesem Patent gezeigt ist, neu ist bezüglich des Herstellungsverfahrens, entspricht er doch dem oben beschriebenen Füllungsmaterial (5), und es besteht eine Korngrenze zwischen der anorganischen Verbindung und der organischen Verbindung.

Im Lichte des Obigen wurden gemäß der herkömmlichen Technologie noch keine Füllungsmaterialien entwickelt, die gänzlich mit den Funktionen versehen sind, so daß sie die Oberflächenglätte selbst nach Abrieb aufrechterhalten, das Matrixharz mechanisch verstärken und den Zahnerhaltungsmaterialien Transparenz verleihen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung zielt daher auf die Bereitstellung von neuen anorganisch-organischen Verbundzahnenfüllungsmaterialien, die nicht nur die oben beschriebenen Mängel der herkömmlichen Füller überwinden, falls sie als Dental-Restaurierungsmaterialien verwendet werden, um die Funktionen zu verbessern, d. h., die

Oberflächenglätte in der Mundhöhle beizubehalten, das Matrixharz mechanisch zu verstärken und Transparenz zu verleihen, sondern die auch alle oben beschriebenen Funktionen befriedigen können, die für Zahnerhaltungsmaterialien erforderlich sind.

Als Ergebnis haben die vorliegenden Erfinder anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien erhalten, indem anorganische Komponenten mit organischen Komponenten während der Synthese aus einem Metallalkoxid umgesetzt werden, ohne irgendwelche existierenden anorganischen Füllungsmaterialien als anorganische Komponenten zu benutzen, um anorganisch-organische Verbundmaterialien zu erhalten, die dann vermahlen werden. Als Ergebnis der Verwendung des anorganisch-organischen Verbundföllers als Zahnerhaltungsmaterialien können die oben beschriebenen verschiedenen Funktionen, die für Zahnerhaltungsmaterialien nötig sind, erfüllt werden.

Das heißt, die anorganisch-organischen Dental-Verbundfüllungsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung sind anorganisch-organische Dental-Verbundfüllungsmaterialien, die sichtbares Licht von 360 bis 830 nm in ihren Teilchen nicht streuen, da keine Korngrenze vorhanden ist, einen Brechungsindex nD für die D-Linie von Natrium im Bereich von $1,460 \leq nD \leq 1,600$ haben und die durch die folgende empirische Durchschnittsformel dargestellt sind:



worin bedeuten:

M^1 ist ein Mitglied oder mehrere Mitglieder, ausgewählt aus Ti, Zr, Y, La, Ta und Al, das an Si oder M^2 über den vernetzten Sauerstoff gebunden ist; und x ist die Wertigkeit von M^1 ;

M^2 ist Si und/oder Ti;

R^1 ist eine nicht-funktionelle Gruppe; und R^2 ist eine organische Verbindung, die mit einer organischen funktionellen Gruppe umgesetzt ist;

i ist 0, 1 oder 2; und j ist 1, 2 oder 3, vorausgesetzt, daß i und j die Gleichung $1 \leq (i + j) \leq 3$ erfüllen; und a, b und c sind jeweils ein molares Verhältnis, vorausgesetzt,
daß a, b und c die Gleichungen $0 \leq a/(a + b) \leq 0,65$ und $0,02 \leq c/(a + b) \leq 3,0$ erfüllen.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die Komponenten der oben beschriebenen empirischen Durchschnittsformel werden nun im einzelnen beschrieben.

$M^1O_{x/2}$ stellt Derivate des Alkoxids, Acetylacetonats, Nitrats oder Acetats von Ti, Zr, Y, La, Ta oder Al dar, wobei x die Wertigkeit von M^1 ist. Als Alkoxide von verschiedenen Metallen können als Beispiel verschiedene Alkoxide, wie Methoxide, Ethoxide, n-Propoxide, Isopropoxide, n-Butoxide und tert-Butoxide genannt werden. Als diese Materialien können im Handel erhältliche Produkte oder alkoholische Lösungen von Alkoxiden, die durch Umsetzung der Metalle und Alkohole erhalten sind, verwendet werden. Zr, La und Al für das Acetylacetonat, Ti, Y, La und Al für das Nitrat und Y, La und Al für das Acetat sind als Handelsprodukte erhältlich. Da andere als diese Metalle im allgemeinen teuer sind oder solche Eigenschaften haben, daß sie dazu neigen, im Sol-Gel-Verfahren ausgefällt zu werden, leicht eine Korngrenze bilden oder leicht verfärbt werden, sind sie ungeeignet für die Einführung in die Zahnerhaltungsmaterialien. Aus den gleichen Gründen ist auch, selbst wenn M^1 Ti, Zr, Y, La, Ta oder Al ist, eine Begrenzung im Bereich von $0 \leq a/(a + b) \leq 0,65$. Falls die Zahnerhaltungsmaterialien unter Verwendung der anorganisch-organischen Zahnverbundfüllungsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, ist es dann bevorzugt, wenn es erforderlich ist, den Zahnerhaltungsmaterialien Röntgenkontrasteigenschaften zu verleihen, daß M^1 eines oder mehrere Mitglieder, ausgewählt aus Zr, Y, La und Ta ist, und daß a und b die Gleichung $0,10 \leq a/(a + b) \leq 0,65$ erfüllen.

SiO_2 ist ein Derivat eines Alkoxids von Si, und Methoxide, Ethoxide, n-Propoxide, Isopropoxide, n-Butoxide, tert-Butoxide und der gleichen können als Beispiel genannt werden. Auch Dimere bis Hexamere von Alkoxiden davon können benutzt werden.

$M^2O_{(4-i-j)/2}R^1_iR^2_j$ stellt Derivate von reaktiven Alkoxy silanen dar, die im allgemeinen Silankupplungsmittel genannt werden, wenn M^2 Si ist. Zu Beispielen von Alkoxy silanen, welche eine ungesättigte Doppelbindung haben, gehören: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Acryloxypropylmethyldimethoxysilan, 2-Methacryloxyethoxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyl-tris-(2-methoxyethoxy) silan. Zu Beispielen von Alkoxy silanen mit einer Glycidoxylgruppe gehören: 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethylidimethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyltriethoxysilan und 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan. Zu Beispielen von Alkoxy silanen mit einer Aminogruppe gehören: N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan und N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan. Zu Beispielen von Alkoxy silanen mit einer Mercaptogruppe gehören: 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltriethoxysilan. Zu Beispielen von Alkoxy silanen mit einer Alkoxygruppe gehören: Methyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan und Decyltrimethoxysilan, zusätzlich zu den oben als Beispiel genannten Verbindungen. Die Alkoxygruppe und/oder Silanolgruppe des oben beschriebenen Kupplungsmittels sind/ist mit Derivaten von verschiedenen Alkoxiden, Acetylacetonaten, Nitraten oder Acetaten von Ti, Zr, Y, La, Ta oder Al, die durch $M^1O_{x/2}$ dargestellt sind, wobei x die Wertigkeit von M^1 ist, und/oder verschiedenen Alkoxydederivaten von Si umgesetzt.

$M^2O_{(4-i-j)2}R^1_iR^2_j$ stellt Derivate eines reaktiven Alkoxytitans dar, die im allgemeinen Titanatkupplungsmittel genannt werden, wenn M^2 Ti ist. Zu Beispielen von Titanatkupplungsmitteln mit einer ungesättigten Doppelbindung gehören: Isopropyldimethacrylisostearoyltitanat, Isopropyldiacrylisostearoyltitanat, Isopropyltrimethacryltitanat, Isopropyltriacyrtitanat, Oxyacetyltrimethacryltitanat und Oxyacetyltriacyltitanat. Zu Beispielen von Titanatkupplungsmitteln mit einer Aminogruppe gehören:

Isopropyltri(N-diethylamino)titanat, Isopropyltri(2-aminobenzoyl)titanat, Isopropyltri(tetraethylentriamin)titanat, Isopropyl-4-aminobenzolsulfonyldi(dodecylbenzolsulfonyl)titanat und Isopropylid(4-aminobenzoyl)isostearoyltitanat. Die Alkoxygruppe und/oder Titanolgruppe der oben beschriebenen Kupplungsmittel sind/ist mit Derivaten von verschiedenen Alkoxiden, Acetylacetonaten, Nitraten oder Acetaten von Ti, Zr, Y, La, Ta oder Al, die durch $M^1O_{x/2}$ dargestellt sind, wobei x die Wertigkeit von M^1 ist, und/oder verschiedenen Alkoxydederivaten von Si umgesetzt.

R^1 ist eine Phenylgruppe und/oder eine nicht funktionelle Gruppe, welche durch C_nH_{2n+1} dargestellt wird, wobei n 1 bis 10 ist.

R^2 ist eine organische Verbindung, die mit einer funktionellen Gruppe umgesetzt ist, ausgewählt aus der ungesättigten Doppelbindung, der Glycidoxylgruppe, der Aminogruppe, der Mercaptogruppe oder der Alkoxygruppe des Silankupplungsmittels und/oder des Titanatkupplungsmittels. Aus diesem Grund neigt dann, wenn die Menge an Kupplungsmitteln zu klein ist, die eingeführte organische Verbindung dazu, eine Korngrenze allein ohne Umsetzung mit der funktionellen Gruppe der Kupplungsmittel zu bilden. Wenn andererseits die Menge an Kupplungsmitteln zu groß ist, neigt die funktionelle Gruppe der Kupplungsmittel dazu, in den Teilchen zu bleiben, wodurch die Festigkeit als Füller herabgesetzt wird. Daher ist das Verhältnis der Kupplungsmittel auf den Bereich von $0.02 \leq c/(a+b) \leq 3,0$ beschränkt.

Auch wenn M^2 Si ist, ist R^2 eine organische Verbindung, die mit einer funktionellen Gruppe umgesetzt ist, ausgewählt aus der ungesättigten Doppelbindung, der Glycidoxylgruppe, der Aminogruppe, der Mercaptogruppe oder der Alkoxygruppe, oder wenn M^2 Ti ist, dann ist R_2 eine organische Verbindung, umgesetzt mit einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der ungesättigten Doppelbindung oder der Aminogruppe, und R^1 ist eine Phenylgruppe und/oder eine nichtfunktionelle Gruppe, dargestellt durch C_nH_{2n+1} , worin n gleich 1 bis 10 ist.

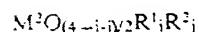
Zu Beispielen von organischen Verbindungen, die mit der ungesättigten Doppelbindung des Kupplungsmittels reagieren, gehören ungesättigte Polyester und Harze von Monomeren mit einer ungesättigten Doppelbindung, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxy-1,3-dimethacryloxypropan, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2,2-Bis(methacryloxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis(4-methacryloxydiethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-methacryloxyethoxyphenyl)propan, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Pentaerythrityltrimethacrylat, Trimethylolethane trimethacrylat, Pentaerythritetramethacrylat und entsprechende Acrylate und Methacrylate oder Acrylate mit einer Urethanbindung in ihrem Molekül, z. B. Di-2-methacryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendicarbamat und das entsprechende Acrylat. Da diese Methacrylate und Acrylate als Dentalmaterialien bekannt sind, werden sie gewünschtenfalls rein oder in Mischung verwendet.

Zu Beispielen von organischen Verbindungen, die mit der Glycidoxylgruppe des Kupplungsmittels reagieren, gehören Epoxyharze, alkoholische Hydroxylgruppen-enthaltende Harze, wie Phenolharze, Verbindungen auf Aminbasis, wie aliphatische Polyamine, Polyamidharze und aromatische Diamine, Gemische von Verbindungen auf Aminbasis mit Epoxyharzen, Verbindungen mit einer ungesättigten Doppelbindung und einer Glycidylgruppe, wie Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether und Gemische davon mit Epoxyharzen. Sie werden gewünschtenfalls allein oder in Mischung verwendet.

Zu Beispielen von organischen Verbindungen, die mit der Aminogruppe des Kupplungsmittels reagieren, gehören Epoxyharze, Phenolharze, Verbindungen mit einer ungesättigten Doppelbindung und einer Glycidylgruppe, wie Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether, Verbindungen mit einer Isocyanatgruppe und/oder Gemische davon mit Polyolen. Sie werden gewünschtenfalls allein oder in Mischung verwendet.

Zu Beispielen von organischen Verbindungen, die mit der Mercaptogruppe reagieren, gehören die oben erwähnten Verbindungen mit einer ungesättigten Doppelbindung allein und/oder Gemische davon, Verbindungen mit einer Isocyanatgruppe und/oder Gemische davon mit Polyolen.

Zu Beispielen von organischen Verbindungen, die mit der Alkoxygruppe des Kupplungsmittels reagieren, gehören Epoxyharze mit einer Hydroxylgruppe, Polymere und/oder Copolymere mit einer Carboxylgruppe, wie Polyacrylsäure, Polymaleinsäure und Polyitaconsäure, Polyolmethacrylate und/oder -acrylate mit einer Hydroxylgruppe und einer ungesättigten Doppelbindung allein, wie 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxy-1,3-dimethacryloxypropan, Hydroxypropylmethacrylat und 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]-propan, und/oder Gemische davon. In dem Fall, wo die organische funktionelle Gruppe eine Alkoxygruppe ist, können Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan und dergleichen ohne Verwendung des Kupplungsmittels benutzt werden. In diesem Fall entspricht die empirische Durchschnittsformel gemäß der vorliegenden Erfindung der folgenden Formel:



worin M^2 gleich Si, i gleich 0 und j gleich 1, 2 oder 3 sind.

Die organischen Verbindungen, die oben als Beispiel genannt wurden, sind bekannt als Harze für allgemeine

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Zwecke und sind von verschiedenen Firmen erhältlich, wie Yuka Shell Epoxy Co., Ltd., Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Dainippon Ink and Chemicals Inc., Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd., NOF Corporation, Nippon Kayaku Co., Ltd., Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. und Mitsubishi Rayon Co., Ltd. und man kann auf Kataloge "Plastics Material Lectures", publiziert von Nikkan Kogyo Shinbunsha, "Chemical Products Inquiries", publiziert von Kagaku Kogyo Nipposha, und dergleichen bezug nehmen.
- Falls die anorganisch-organischen Verbundzahnfüllungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung mit polymerisierbaren Monomeren Polymerisationskatalysatoren und dergleichen gemischt und dann als Zahnerhaltungsmaterialien benutzt werden, ist es, wenn die einzumischenden polymerisierbaren Monomeren eine Verbindung mit einer ungesättigten Doppelbindung sind, geeignet, daß die Teilchenoberflächen durch ein Silankuppungsmittel als Verarbeitungsmittel modifiziert werden, was die Benetzungbarkeit verbessert, oder das umgesetzt werden kann. Zu Beispiele von Verarbeitungshilfen, die die Benetzungbarkeit verbessern oder umgesetzt werden können, gehören Silankupplungsmittel. Insbesondere 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltripropylmethyldimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Acryloxypropylmethyldimethoxysilan, 2-Methacryloxyethoxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 2-(3,4-Epoxyhexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypolypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypolypropylmethyldimethoxysilan, 3-Glycidoxypolypropylmethyl-diethoxysilan, 3-Glycidoxypolypropyltriethoxysilan, N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-2-(Aminomethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxy-silan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan sind brauchbar.
- Falls die anorganisch-organischen Dental-Verbundfüllungsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung als Dentalerhaltungsmaterialien vorgesehen sind, ist eine der wichtigen Funktionen die geeignete Transparenz. Wenn die anorganisch-organischen Dental-Verbundfüllungsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung einen Brechungsindex nD bei der D-Linie von Natrium im Bereich von $1,460 \leq nD \leq 1,600$ haben, können sie eine geeignete Transparenz verleihen, so daß sie die praktische Verwendung als Zahnerhaltungsmaterialien aushalten. Damit die Zahnerhaltungsmaterialien die Oberflächenglätte selbst nach Abrieb beibehalten und damit die Verstärkungswirkung als Füller bemerkenswert gezeigt werden kann, ist es bevorzugt, daß die Menge der anorganischen Komponente im Füllungsmaterial von 10 bis 80 Gew.-% ist. Außerdem werden in dem Fall, wo das Füllungsmaterial eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 50 um hat, die Merkmale des Füllungsmaterials bei der Dentalrestaurierung und die fertige polierte Oberfläche gut, und daher ist dies bevorzugt.
- Die vorliegende Erfindung wird unten weiter unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben.

[Gemeinsame Bedingungen]

Ethoxide (abgekürzt OEt) von Si und Ta, Isopropoxide (abgekürzt OiPr) von Ti, Y, La und Al und ein n-Butoxid (abgekürzt OnBu) von Zr wurden jeweils verwendet. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 zusammengefäßt und beschrieben. Die Hydrolyse der verschiedenen Alkoxide wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt und die Alterung wurde bei 90°C durchgeführt.

Lösung (1)

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter t-Butylalkohol (abgekürzt t-BuOH) und Siliciumtetraethoxid (abgekürzt TEOS) gewogen und tropfenweise mit einer sauren wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol in einen Kolben gegeben, der mit einem Rückflußkühlrohr ausgestattet war, um die Lösung (1) herzustellen.

Lösung (2)

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter t-Butylalkohol und jedes der Metallalkoxide gewogen und tropfenweise unter Röhren zur Lösung (1) gegeben, und dann wurde tropfenweise destilliertes Wasser unter Rückflußbedingungen unter Erhitzen zugefügt, um Lösung (2) herzustellen.

BEISPIEL 1

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter t-Butylalkohol und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (abgekürzt 3MtPTMeS) gewogen und tropfenweise mit einer sauren wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol in einen Kolben gegeben, der mit einem Rückflußkühlrohr und einem Rührer ausgestattet war. Das Gemisch wurde tropfenweise mit der Lösung (1) und dann mit destilliertem Wasser versetzt. Das Gemisch wurde weiter mit 2,2-Bis(4-methacryloxyethoxyphenyl)propan (abgekürzt Bis-MEPP) und Triethylenglycoldimethacrylat (abgekürzt TEGDMA) unter Rückflußbedingungen unter Erhitzen versetzt. Außerdem wurde das Gemisch mit einer Lösung von Azobisisobutyronitril in t-Butylalkohol versetzt, gefolgt von tropfenweiser Zugabe einer basischen wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen gealtert, während es erhitzt wurde, dann gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen unter verminderter Druck unter Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organisches Verbundfüllungsmaterial zu erhalten.

70 Gew.-Teile des Pulvers, dem 1 Gew.-Teil 2-Methacryloxypropyltrimethoxysilan zugesetzt war, wurden unter Vakuum mit 30 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von Di-2-methacryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylenedicarbamat (abgekürzt UDMA), TEGDMA und Bis-MEPP versetzt, das 0,1 Gew.-Teile Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, und das so eingestellt war, daß sich nach der

Härtung ein Brechungsindex nahe dem des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials ergab, um ein Zahnerhaltungsmaterial herzustellen, das dann für die Prüfungen benutzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

BEISPIELE 2 BIS 8

5

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter t-Butylalkohol und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan gewogen und tropfenweise mit einer sauren wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol in einem Kolben gegeben, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgestattet war. Das Gemisch wurde tropfenweise mit der Lösung (2) versetzt, die durch Verwendung jedes der Metallocide hergestellt war, wie in Tabelle I gezeigt, und dann mit destilliertem Wasser. Nach dem Altern wurde das Gemisch mit Bis-MEPP und TEGDMA versetzt. Außerdem wurde das Gemisch tropfenweise mit einer Lösung von Azobisisobutyronitril (0,5 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Monomeren, im folgenden das gleiche) in t-Butylalkohol versetzt, gefolgt von tropfenweiser Zugabe einer basischen wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen unter verminderter Druck und unter Durchströmung von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Zahnerhaltungsmaterialien wurden hergestellt durch Verwendung jedes dieser Füllungsmaterialien in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, die dann für die Prüfungen verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

10

15

20

BEISPIELE 9 UND 10

25

Bei der Herstellung der anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterialien wurde Methylmethacrylat (abgekürzt MMA) als organische Verbindung gemäß der Methode von Beispiel 2 eingebracht, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Zahnerhaltungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und dann für die Prüfungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

30

BEISPIELE 11 UND 12

Bei der Herstellung der anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterialien wurde ein Gemisch von MMA und Benzylmethacrylat (abgekürzt BZMA) als organische Verbindung gemäß der Methode von Beispiel 3 eingeführt, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Zahnerhaltungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und dann für die Prüfungen verwendet. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

35

BEISPIELE 13 BIS 15

40

Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials wurde wie in Beispiel 2 verfahren, mit der Ausnahme, daß das Mischungsverhältnis geändert wurde, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Zahnerhaltungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und dann für die Prüfungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

45

BEISPIELE 16 UND 17

Bei der Herstellung der anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterialien wurden die gleichen Substanzen verwendet wie sie in Beispiel 1 enthalten waren, mit der Ausnahme, daß nur die Mahlbedingungen geändert wurden, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Zahnerhaltungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und dann für die Prüfungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

50

BEISPIEL 18

55

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurde destillierter und entwässerter t-Butylalkohol und 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan (abgekürzt 3MtPMDMeS) gewogen und tropfenweise mit einer sauren wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol in einem Kolben versetzt, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgestattet war. Das Gemisch wurde tropfenweise mit Lösung (1) und dann mit destilliertem Wasser versetzt. Das Gemisch wurde weiter mit Bis-MEPP und TEGDMA unter Rückflußbedingungen und Erhitzen versetzt. Zusätzlich wurde das Gemisch mit einer Lösung von Azobisisobutyronitril in t-Butylalkohol versetzt, gefolgt von tropfenweiser Zugabe einer basischen wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen bei verminderter Druck und unter Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Ein Zahnerhaltungsmaterial wurde unter Verwendung dieses Füllungsmaterials in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

60

65

BEISPIEL 19

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter Dimethylketon, 2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)propan (abgekürzt BisGPhP) und 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (abgekürzt 3GPTMeS) gewogen und tropfenweise mit einer Lösung eines Polyamidharzes mit einer Aminzahl von 210 (abgekürzt Polyamid) in Dimethylketon in einem Kolben versetzt, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgestattet war. Das Gemisch wurde tropfenweise mit Lösung (2) unter Rückflußbedingungen und Erhitzen und dann mit einer basischen wäßrigen Lösung von Dimethylketon versetzt, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen unter verminderter Druck bei Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten.

70 Gew.-Teile des Pulvers, das mit 1 Gew.-Teil 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan versetzt war, wurden unter Vakuum mit 30 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von UDMA und Neopentylglycoldimethacrylat (abgekürzt NPGDMA), das 0,1 Gew.-Teile Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, verknetet, was so eingestellt war, daß es nach der Härtung einen Brechungsindex nahe dem des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials hatte, um ein Zahnerhaltungsmaterial herzustellen, das dann für die Prüfungen benutzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

BEISPIEL 20

20 In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter Dimethylketon und 3-Aminopropyltrimethoxysilan (abgekürzt 3APTMeS) gewogen und tropfenweise mit Glycidylmethacrylat (abgekürzt GMA) in einem Kolben versetzt, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgestattet war. Das Gemisch wurde tropfenweise mit Lösung (2) unter Rückflußbedingungen und Erhitzen versetzt, gefolgt von Zugabe von Bis-MEPP und TEGDMA dazu. Das Gemisch wurde tropfenweise mit der Lösung von Azobisisobutyronitril in Dimethylketon und dann mit einer basischen wäßrigen Lösung von Dimethylketon versetzt, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen unter verminderter Druck bei Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten.

25 Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 19 hergestellt, während ein Monomergemisch von Bis-MEPP und TEGDMA verwendet wurde, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

BEISPIEL 21

35 In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter t-Butylalkohol und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (abgekürzt 3McPTMeS) gewogen und tropfenweise mit einer sauren wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol zur Hydrolyse in einem Kolben versetzt, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgestattet war. Das Gemisch wurde tropfenweise mit Lösung (2) versetzt, gefolgt von Zugabe von Bis-MEPP und TEGDMA unter Rückflußbedingungen und Erhitzen. Das Gemisch wurde tropfenweise mit einer Lösung von Azobisisobutyronitril in t-Butylalkohol versetzt und dann mit einer basischen wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde durch Erhitzen unter verminderter Druck bei Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 20 hergestellt, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

BEISPIEL 22

50 In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter Dimethylketon, Phenyltrimethoxysilan (abgekürzt PhTMeS), 1,3-Butandiol (abgekürzt 1,3BG) und p-Toluolsulfonsäure gewogen, und das Gemisch wurde unter Erhitzen auf 110°C zum Rückfluß in einem Kolben erhitzt, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgestattet war. Nach Abkühlen auf 60°C wurde das Gemisch tropfenweise mit Lösung (2) versetzt und dann zum Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Gemisch wurde tropfenweise mit einer basischen wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol versetzt, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde durch Erhitzen unter verminderter Druck bei Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 19 hergestellt, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

BEISPIEL 23

65 In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter Dimethylketon, Diphenylmethoxysilan (abgekürzt DPhDMeS), 1,3BG und p-Toluolsulfonsäure gewogen und das Gemisch wurde unter Erhitzen bei 110°C in einem Kolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer versehen war, zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 60°C wurde das Gemisch tropfenweise mit Lösung (2) versetzt und dann

zum Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Gemisch wurde tropfenweise mit einer basischen wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol versetzt, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen unter verminderter Druck bei Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 19 hergestellt, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

BEISPIEL 24

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter t-Butylalkohol und Isopropyltrimethacryloyl titanat (abgekürzt IPTMtT) gewogen und tropfenweise mit einer sauren wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol zur Hydrolyse in einem Kolben versetzt, der mit einem Rückflußkübler und einem Rührer ausgestattet war. Die Mischung wurde tropfenweise mit Lösung (2) versetzt, gefolgt von Zugabe von Bis-MEPP und TEGDMA unter Rückflußbedingungen und Erhitzen. Das Gemisch wurde tropfenweise mit einer Lösung von Azobisisobutyronitril in t-Butylalkohol versetzt und dann mit einer basischen wäßrigen Lösung von t-Butylalkohol, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen unter verminderter Druck bei Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 20 hergestellt, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

BEISPIEL 25

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurden destillierter und entwässerter Dimethylketon und Isopropyltri(N-diethylamino)titanat (abgekürzt IPTAT) gewogen und tropfenweise mit Glycidylmethacrylat unter Rückflußbedingungen und Erhitzen in einem Kolben versetzt, der mit einem Rückflußkübler und einem Rührer ausgestattet. Das Gemisch wurde tropfenweise mit Lösung (2) unter Rückflußbedingungen und Erhitzen versetzt, gefolgt von Zugabe von Bis-MEPP und TEGDMA. Das Gemisch wurde tropfenweise mit einer Lösung von Azobisisobutyronitril in Dimethylketon versetzt und dann mit einer basischen wäßrigen Lösung von Dimethylketon, um die ganze Lösung zu gelieren. Das Gel wurde unter Rückflußbedingungen und Erhitzen gealtert, gemahlen und dann mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde unter Erhitzen unter verminderter Druck bei Durchfluß von getrocknetem Stickstoffgas getrocknet, um anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterialien zu erhalten. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 19 hergestellt, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

2 Gew.-Teile 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wurden zu den gemahlenen Produkten eines Erdalkalifäuminoborsilikatgases mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm gegeben, um ein Füllungsmaterial zu bilden. 70 Gew.-Teile dieses Pulvers wurden unter Vakuum mit 30 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von Bis-MEPP und TEGDMA verknetet, das 0,1 Gew.-Teile Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, um ein Zahnerhaltungsmaterial zu bilden, das dann für die Prüfung verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

In einer getrockneten Stickstoffatmosphäre wurde Ethanol gewogen und tropfenweise mit Siliciumtetraethoxid und einer basischen wäßrigen Lösung von Ethanol, getrennt, jedoch gleichzeitig, unter Röhren in einem Kolben versetzt, der mit einem Rückflußkübler und einem Rührer ausgestattet war. Die so erhaltenen sphärischen Teilchen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und dann bei 400°C getrocknet, um ein Füllungsmaterial zu bilden. 62 Gew.-Teile des Pulvers mit 4 Gew.-Teilen zugesetztem 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wurden unter Vakuum mit 38 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von UDMA und TMPTMA verknetet, das 0,1 Gew.-Teile Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, um ein Zahnerhaltungsmaterial zu bilden, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 3

Kolloidale Kieselsäure mit einer Größe im Nanometerbereich, die nach dem Dampfphasenverfahren hergestellt war, R972 von Nippon Aerosil Co., Ltd. wurde benutzt und als Füllungsmaterial vorgesehen. 48 Gew.-Teile dieses Pulvers wurden unter Vakuum mit 52 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von UDMA und TMPTMA verknetet, das 0,1 Gew.-Teile Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, um ein Zahnerhaltungsmaterial herzustellen, das dann für die Prüfungen benutzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 4

- 2 Gew.-Teile 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wurden zu den gemahlenen Produkten eines Erdalkalialuminoborsilicatgases mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm gegeben, um ein Füllungsmaterial zu bilden.
- 5 75 Gew.-Teile dieses Pulvers wurden unter Vakuum mit 25 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von Bis-MEPP und TEGDMA verknnetet, das 0,5 Gew.-Teile Benzoylperoxid enthielt. Nach Wärmepolymerisation wurde das erhaltene Pulver der Kugelmahlung unterworfen, um ein anorganisch-organisches Verbundfüllungsmaterial mit einer mittleren Teilchengröße von 3 µm zu erhalten. 60 Gew.-Teile dieses Pulvers wurden unter Vakuum mit 40 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von Bis-MEPP und TEGDMA verknnetet, das 0,1 Gew.-Teile
- 10 Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, um ein Zahnerhaltungsmaterial zu bilden, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 5

- 15 Gemahlene Produkte eines Erdalkalialuminoborsilicatglasses mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm wurden mit 10 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat mittels eines Hybridizers eingekapselt, der von Nara Machinery Co., Ltd. hergestellt wird, um ein Füllungsmaterial zu bilden. 60 Gew.-Teile dieses Pulvers wurden unter Vakuum mit 40 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von Bis-MEPP und TEGDMA verknnetet, das 0,1 Gew.-Teile Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, um ein Zahnerhaltungsmaterial herzustellen, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 6

- 25 Als organische Füllungsmaterialien, die frei von anorganischem Füllungsmaterial sind, wurde ein sphärisches Pulver eines Methylmethacrylat-Benzylmethacrylat-Copolymeren verwendet (mittlere Teilchengröße: 19 µm) und als Füllungsmaterial vorgesehen. 67 Gew.-Teile dieses Pulvers wurden unter Vakuum mit 33 Gew.-Teilen eines Monomergemisches von Bis-MEPP und TEGDMA verknnetet, das 0,1 Gew.-Teile Kampferchinon und 0,5 Gew.-Teile Dimethylaminomethacrylat enthielt, um ein Zahnerhaltungsmaterial herzustellen, das dann für die Prüfungen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 7

- 35 Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials wurden die gleichen Substanzen wie in Beispiel 1 verwendet, jedoch wurde ihr Mischungsverhältnis so geändert, daß der Brechungsindex eingestellt wurde. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde hergestellt, wobei ein Monomergemisch von UDMA und TMPTMA in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 verwendet wurde und das dann für die Prüfungen benutzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 8

- 40 Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials wurden die gleichen Substanzen wie in Beispiel 3 benutzt, jedoch wurde ihr Mischungsverhältnis geändert, um den Brechungsindex einzustellen. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde hergestellt durch Verwendung von Bis-MEPP als Monomeres in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 und dann für die Prüfungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIEL 9

- 50 Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials wurden die gleichen Substanzen wie in Beispiel 2 benutzt, jedoch wurde ihr Mischungsverhältnis verändert. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und dann für die Prüfungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIELE 10 UND 11

- 55 Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials wurden die gleichen Substanzen wie in Beispiel 1 benutzt, jedoch wurde ihr Mischungsverhältnis verändert. Auch ein Zahnerhaltungsmaterial wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und für die Prüfungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIELE 12 UND 13

- 60 Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials wurden die gleichen Substanzen wie in Beispiel 1 benutzt, jedoch wurde ihr Mischungsverhältnis verändert.

Zahnerhaltungsmaterialien wurden hergestellt, indem ein Monomergemisch von Bis-MEPP und TEGDMA in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 verwendet wurde und dann wurden sie für die Prüfungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

VERGLEICHSBEISPIELE 14 UND 15

Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Verbundfüllungsmaterials wurden die gleichen Substanzen wie in Beispiel 1 im gleichen Mischungsverhältnis wie im Beispiel 1 benutzt, jedoch wurden die Mahlbedingungen des Gels geändert. So wurden zwei Arten von Füllungsmaterialien erhalten, die verschiedene mittlere Teilchengrößen hatten. Zahnerhaltungsmaterialien wurden hergestellt, indem ein Monomergemisch von Bis-MEPP und TEGDMA in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 verwendet wurde und die dann für die Prüfungen verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Jedes der Füllungsmaterialien der vorstehenden Beispiele 1 bis 25 und Vergleichsbeispiele 1 bis 15 wurde der Messung der mittleren Teilchengröße, des Brechungsindex und des Gehalts an anorganischem Material unterworfen. Die Zahnerhaltungsmaterialien der vorstehenden Beispiele 1 bis 25 und Vergleichsbeispiele 1 bis 15 wurden der Messung der Transparenz, der Drei-Punkt-Biegefestigkeit, der Zehn-Punkt-Durchschnitts-Rauheit nach Polieren, der Zehn-Punkt-Oberflächenrauheit nach dem Abriebtest, der Abriebtiefe und des Röntgenkontrastes unterworfen. Die Methoden sind wie folgt.

Mittlere Teilchengröße

Drei Löffel voll des gleichmäßig mit einer Mikrospatel gemischten Füllungsmaterials wurden in ein getrocknetes 50 ml Becherglas gegeben und nach Zugabe eines Dispersionsmediums (eine 0,3 gew.-%ige wäßrige Natriumhexametaphosphatlösung) wurde das Gemisch gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde mit Ultraschallwellen 3 Minuten bestrahlt, um eine Lösungsaufschämmung herzustellen. Diese Aufschämmung wurde mittels eines Teilchengrößen-Verteilungsanalytors vom Laser-Beugungstyp (SALD-1000, hergestellt von Shimadzu Corporation) gemessen.

Brechungsindex (nD)

Das Füllungsmaterial wurde in ein Reagenzglas gegeben, mit einer gemischten Flüssigkeit Xylol/Heptan/Chlornaphthalin mit geringerem Brechungsindex als der erwartete Brechungsindex des Füllungsmaterials versetzt und geeignet mit einer Mischflüssigkeit versetzt und gemischt, die einen höheren Brechungsindex hatte als der erwartete Brechungsindex, und die Aufschämmung wurde unter der D-Linie von Natrium beobachtet. Wenn der Brechungsindex der Flüssigkeit nahe an den Index des Füllungsmaterials kam, verschwand das Pulver scheinbar. Die Flüssigkeit mit diesem Index wurde wieder hergestellt und mehrere Arten von gemischten Flüssigkeiten, die jeweils einen um etwa 0,002 verschiedenen Brechungsindex voneinander hatten, wurden hergestellt. Diese Flüssigkeiten wurden einzeln in das Reagenzglas gegeben, in dem das Füllungsmaterial war, gefolgt vom Vergleich. Unter diesen wurde die Flüssigkeit, welche die höchste Transparenz hatte, bezüglich des Brechungsindex mittels eines Abbe-Refraktometers gemessen und der Wert wurde als Brechungsindex der Pulverprobe festgestellt. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% durchgeführt.

Gehalt an anorganischem Material

Das Füllungsmaterial wurde genau in einem keramischen Tiegel zum konstanten Gewicht unter Erhitzen bei 700°C gewogen. Die Temperatur wurde von Zimmertemperatur bis 700°C innerhalb 3 Stunden erhöht, dann wurde die Temperatur 2 Stunden aufrechterhalten, um das organische Material abzubrennen. Die Arbeitsweise zur Erzielung des konstanten Gewichtes wurde wiederholt und mit einer Genauigkeit von 0,2 mg bewirkt. Nach dem Verglühen wurde der Prozentgehalt des Gewichts, das konstant war, zu dem Probengewicht als Gehalt an anorganischem Material bestimmt.

Transparenz

Das Zahnerhaltungsmaterial wurde in eine Form gefüllt, die einen Innendurchmesser von 20 mm und eine Dicke von 1 mm hatte, in Preßkontakt mit einer Glasplatte über eine Cellophanfolie gebracht und mit Licht mittels eines Bestrahlungsgeräts für sichtbares Licht (Labolight LV-II, hergestellt von GC CORPORATION) 5 Minuten bestrahlt. Nach Polieren mit einem Schmirgelpapier Nr. 600 wurde die erhaltene Probenoberfläche nacheinander mit einer Aufschämmung von Wasser und Poliersand (fein) für die Zahnersatzkunde und mit einer Aufschämmung von Wasser und Aluminiumoxid (0,3 µm) für die Endpolitur poliert, wobei die Oberfläche in einer Dicke von (1,00 ± 0,01) mm fertiggestellt war. Sunream (hergestellt von Daiwa Lighting Co., Ltd.) wurde als Lichtquelle benutzt. Der Abstand zwischen der Lichtquelle und der Oberfläche der Probe war 1 m. Ein Spektralphotometer vom Typ der Photodiodenanordnung (Spectra Scan PR650, hergestellt von Photo Research Co., Ltd.) wurde als Kolorimeter benutzt, und die mittleren Φ 3 mm der Probenoberfläche auf der Licht fallende oder der Standard-Weiß-Platte (Magnesiumoxid) wurde bei einem Winkel von 45° gegen die Richtung der Probenoberfläche gemessen. $L^*(\text{Schwarz})$ und $L^*(\text{Weiß})$ im CIE- $L^*a^*b^*$ -Farbspezifikationssystem wurden berechnet und für $(L^*(\text{Weiß}) - L^*(\text{Schwarz})/L^*(\text{Weiß})$ ersetzt, wodurch ein Index für die Transparenz erhalten wurde.

Biegefestigkeit

Das Zahnerhaltungsmaterial wurde in eine Form mit einer Größe von 2 × 2 × 25 mm gefüllt, mit einer Glasplatte über eine Cellophanfolie in Preßkontakt gebracht und mit einem Licht mittels eines Bestrahlungs-

räts für sichtbares Licht (New Light VL-II, hergestellt von GC CORPORATION) von der oberen Richtung auf einer Seite 60 Sekunden so bestrahlt, daß das ganze exponiert war. Die erhaltenen Proben wurden in destilliertem Wasser bei 37°C 24 Stunden eingetaucht und dann der Drei-Punkt-Beigeprüfung mittels eines Autograph (hergestellt von Shimadzu Corporation) bei einer Spanne von 20 mm und einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 1 mm/min unterworfen.

5

Zehn-Punkt-Durchschnitts-Rauhigkeit

Das Zahnerhaltungsmaterial wurde in eine Form mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Dicke von 2 mm gefüllt, in Preßkontakt mit einer Glasplatte über eine Cellophanfolie gebracht und mit Licht mittels eines Bestrahlungsgeräts für sichtbares Licht (New Light VL-II, hergestellt von GC CORPORATION) von der oberen Richtung auf einer Seite 60 Sekunden so bestrahlt, daß das ganze exponiert wurde. Nach Polieren der bestrahlten Oberflächen mit einem Schmirgelpapier Nr. 600 wurde die erhaltene Oberfläche nacheinander mit einer Aufschlämmung von Wasser und Poliersand (fein) für die Zahnersatzkunde und einer Aufschlämmung von Wasser und Aluminiumoxid (0,3 µm) für die Endpolitur poliert. Die fertig polierte Oberfläche wurde bezüglich der Zehn-Punkt-Durchschnittsrauhheit mittels eines Oberflächenrauhheitsprüfers (hergestellt von Kosaka Laboratory Ltd.) gemessen.

10

Zahnbursten-Abrieb

15

Das Zahnerhaltungsmaterial wurde in eine Form gefüllt, die einen Innendurchmesser von 10 mm und eine Dicke von 2 mm hatte, in Preßkontakt mit einer Glasplatte über eine Cellophanfolie gebracht und mit Licht mittels eines Bestrahlungsgeräts für sichtbares Licht (New Light VL-II, hergestellt von GC CORPORATION) von der oberen Richtung auf einer Seite 60 Sekunden so bestrahlt, daß das ganze exponiert wurde. Nach Polieren der bestrahlten Oberfläche mit einem Schmirgelpapier Nr. 600 wurde die erhaltene Oberfläche nacheinander mit einer Aufschlämmung von Wasser und einem Poliersand (fein) und einer Aufschlämmung von Wasser und Aluminiumoxid (0,3 µm) für die Endpolitur poliert. Die Probe wurde im Prüfgerät befestigt, ein halber Teil der fertigpolierten Oberfläche wurde durch ein Blech aus rostfreiem Stahl mit einer Dicke von 0,1 mm abgedeckt und eine Zahnbürste wurde reziprokal 10.000 Mal bei einer Gleitdistanz von 50 mm und mit einer Belastung von 500 gf in einer wäßrigen Aufschlämmung einer Zahnpasta (Handelsname: White & White, hergestellt von Lion Corporation) bewegt. Nach der Prüfung wurde die abgeriebene Oberfläche der Probe bezüglich der Abriebtiefe durch die Profilmessung gemessen sowie die Zehn-Punkt-Durchschnittsrauhigkeit mittels eines Oberflächenrauhheitsprüfers (hergestellt von Kosaka Laboratory Ltd.), bestimmt.

20

Kompressionsabrieb

25

Ein Rahmen aus rostfreiem Stahl, dessen innerer Teil aus einem Konus mit einem Basalteil von Ø 6 mm x H2 mm, einer Prüferoberfläche von Ø 2,1 mm x H1 mm und einem Zwischenteil von H2 mm (Gesamthöhe: 5 mm) bestand, wurde so auf eine Glasplatte gesetzt, daß die Prüferoberfläche nach unten zeigte, und etwa eine Hälfte des Zahnerhaltungsmaterials wurde eingefüllt und mit Licht mittels eines Bestrahlungsgeräts für sichtbares Licht (New Light VL-II, hergestellt von GC CORPORATION) 60 Sekunden bestrahlt. Dann wurde das Zahnerhaltungsmaterial bis zum Basalteil aufgefüllt, in Preßkontakt mit einer Glasplatte über eine Cellophanfolie gebracht und mit Licht 60 Sekunden bestrahlt. Nach weiterem Bestrahlen mit Licht von der Prüferoberfläche für 30 Sekunden wurde die Probe aus der Form genommen und in destilliertes Wasser bei 37°C 24 Stunden eingetaucht. Die Proben wurden dann in einen Abriebprüfer eingesetzt und reziprok links und rechts auf einem Schmirgelpapier (Nr. 600 → Nr. 1000) bewegt, um eine parallele Ebene zwischen der Basaloberfläche und der Prüferoberfläche zu erhalten. Die Proben wurden einmal abgenommen, und dann wurde der Basalteil davon durch ein Siliconabdruckmaterial abgedeckt und in eine 0,1 N-wäßrige NaOH-Lösung bei 37°C 6 Stunden eingetaucht. Die Proben wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und dann bezüglich der Höhe mittels eines Mikrometers gemessen und dann in den Abriebprüfer eingesetzt. Ein Poliermittel, das ein sphärisches Pulver aus Polymethylmethacrylat (unter 250 µm) und Glycerin (1/1 Gew./Vol.) enthielt, wurde auf ein Schmirgeltuch gegossen, das auf eine parallele Glasplatte laminiert war. Die Proben wurden einer Belastung von 8,84 kgf/cm² unterworfen und der Kompressionsgleitbewegung für 100.000 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 130 Zyklen pro Minute unterworfen, wobei die reziproke Bewegung nach rechts und links (Gleitdistanz: 25 mm), die einer Auf- und Abbewegung folgte, als ein Zyklus bewertet wurde. Nach der Prüfung wurde die Höhe der Proben gemessen und die Unterschiede vor und nach der Prüfung wurden als Abriebmenge bestimmt. Die Zehn-Punkt-Durchschnittsrauhigkeit auf den Proben nach der Prüfung wurde ebenfalls gemessen.

30

35

40

45

50

55

Röntgen-Kontrasteigenschaften

60

Die Prüfung wurde gemäß ISO4049-1988 durchgeführt. Das heißt, die Proben mit der gleichen Dicke wie eine Aluminiumscheibe wurden dem gleichen Röntgenfilm ausgesetzt und der Vergleich wurde bezüglich der Kontrasteigenschaften vorgenommen.

65

Tabelle 1

Ausgangsbeschreibung der Verkettungskontaktaufstellen												Zulässigkeitsunterschreitungen					
	Höhe (g)	H ¹ (g)	H ² (g)	Mn ₁ (g)	Mn ₂ (g)	a (g)	c (g)	Urgeschichtdicke durch Vorblatt durchge- drückt um Material in mm	Mittel- werts- Index des Material- es in mm	Gehalt an den- organischen Materialen in %	Bio- degrad- barer Kunststoff Material in %	Trans- funktions- koeffizient Kapazität abtrieb in nm (Pa)	Zulässig- keits- abtrieb in nm (Pa)	Kapazität abtrieb in nm (Pa)	Kapazität abtrieb in nm (Pa)	Kontakt- eigen- schaften	Merkmal
Beispiel 1	208.3	—	3Htp ThS 62.09	0.410	0.383	103.6	0.0	0.25	0.1	0.392	0.366	05.57	0.05	0.25	0.1	0.392	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte
Beispiel 2	197.9	T1 0IPr 14.21	3Htp ThS 62.09	0.392	0.366	85.57	0.05	0.25	0.1	0.392	0.366	85.57	0.05	0.25	0.1	0.392	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte
Beispiel 3	197.9	Zr 0IPu 19.18	3Htp ThS 62.09	0.392	0.366	85.57	0.05	0.25	0.1	0.392	0.366	84.67	0.05	0.25	0.1	0.392	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte
Beispiel 4	197.9	Y 0IPr 13.31	3Htp ThS 62.09	0.392	0.366	84.67	0.05	0.25	0.1	0.392	0.366	84.67	0.05	0.25	0.1	0.392	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte
Beispiel 5	197.9	Lo 0IPr 15.81	3Htp ThS 62.09	0.392	0.366	84.67	0.05	0.25	0.1	0.392	0.366	84.67	0.05	0.25	0.1	0.392	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte
Beispiel 6	197.9	Ta 0Et 20.31	3Htp ThS 62.09	0.392	0.366	86.47	0.05	0.25	0.1	0.392	0.366	86.47	0.05	0.25	0.1	0.392	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte

Bemerkungen: Die Zahlen in Klammern zählen eine Standardabweichung.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 2

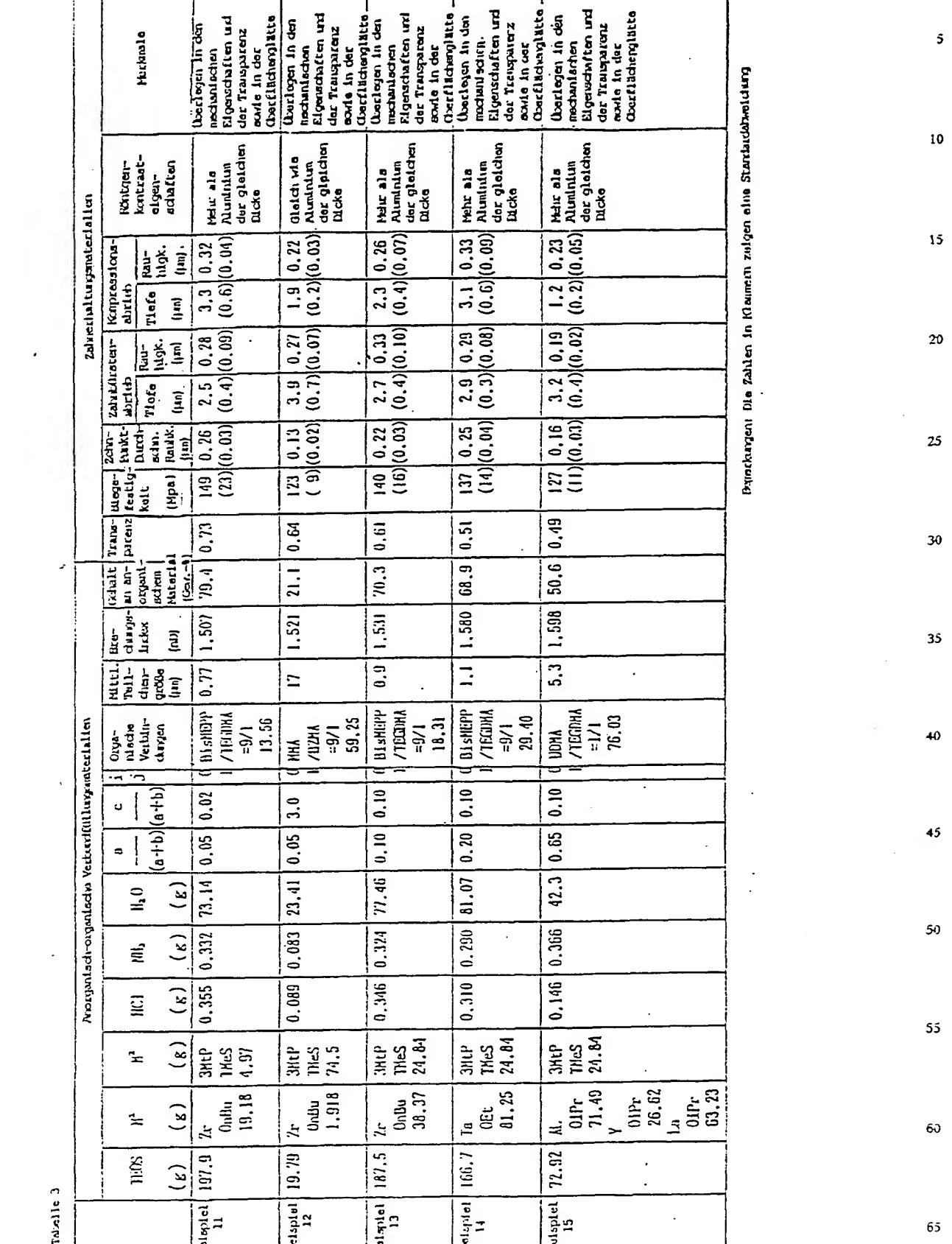
Anorganisch-organische Verstärkungsmaterialien										Zahverstärkungsmaterialien							
	HfOS (E)	H ¹ (E)	H ² (E)	HC1 (E)	RH ₁ (E)	RH ₂ (E)	B (a+b) (a+b)	C (a+b) (a+b)	i Organische Verbinderungen j Inert. Tall- chen- größen (mm)	Bre- chungs- index (ED)	Gehalt an an- organ- ischen Materiali- alen (Gew.-%)	Trans- parenz- festig- keit (MPa)	Zäh- punkt (K)	Kompre- ssions- abrieb (μm)	Rau- heit (μm)	Kontakt- eigen- schaf- ten	Merkmale
Beispiel 7	107.9 Al 0IPr 10.21	3HfP Thes 62.09	0.392 0.366	81.67	0.05 0.25	0 BLSKEP /TEGMA =9/1	5.2 1.407 42.86	49.5 0.72	126 (13)	0.19 (0.02)	2.9 (0.5)	0.25 (0.06)	2.8 (0.3)	0.22 (0.05)	Mehr als Aluminium der gleichen Dicke	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und so wie in der Oberflächengüte.	
Beispiel 8	177.1 Ti 0IPr 14.21	3HfP Thes 62.09	0.355 0.332	85.6	0.15 0.25	0 BLSKEP /TEGMA =9/1	5.3 1.539 50.62	50.3 0.64	141 (11)	0.17 (0.02)	1.9 (0.3)	0.24 (0.06)	2.1 (0.3)	0.21 (0.09)	Mehr als Aluminium der gleichen Dicke	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und so wie in der Oberflächengüte.	
Beispiel 9	31.25 Y 0IPr 13.31 La 0IPr 15.81	3HfP Thes 15.52	0.066 0.092	19.6	0.40 0.25	0 MHA /TEGMA =9/1	26 197.3	10.2 0.73	121 (10)	0.12 (0.02)	3.2 (0.4)	0.20 (0.04)	1.7 (0.2)	0.20 (0.03)	gleich wie Aluminium der gleichen Dicke	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und so wie in der Oberflächengüte.	
Beispiel 10	21.88 AL 0IPr 18.38	3HfP Thes 16.63	0.052 0.110	24.1	0.65 0.25	0 MHA /TEGMA =9/1	30 0.42	10.3 0.66	119 (12)	0.11 (0.01)	3.6 (0.4)	0.19 (0.05)	1.1 (0.2)	0.22 (0.03)	Mehr als Aluminium der gleichen Dicke	Überlegen in den mechanischen Eigenschaften und so wie in der Oberflächengüte.	

Bemerkungen: Die Zahlen in Klammern zeigen eine Standardabweichung

Tabelle 3

	Anorganisch-organisches Verbundfertigungsmaterialien										Markante		
	HfS	H ³	H ²	HfS	HfS	H ₂ O	H ₂ O	c	i	j	Zählgitterstarke	Kompressions- abrieb	Röntgen- kontakt- eigen- schaffen
	(ε)	(ε)	(ε)	(ε)	(ε)	(ε)	(ε)	(a+b)	(a+b)	(a+b)	Durch- schn.	Rau- higk. (nm)	Rau- higk. (nm)
Beispiel 11	197.9	Z _c	0.355	0.332	73.14	0.05	0.02	0.15	0.77	1.507	79.4	0.73	149 (23) 0.26 (0.03)
	On/du	19.18	3KtP ThEs	19.57									Mehr als Aluminium der gleichen Dicke
Beispiel 12	19.79	Z _c	0.089	0.083	23.41	0.05	3.0	0.15	17	1.521	21.1	0.64	123 (9) 0.13 (0.02)
	On/du	1.918	3KtP ThEs	74.5									Gleich wie Aluminium der gleichen Dicke
Beispiel 13	187.5	Z _c	0.346	0.324	77.46	0.10	0.10	0.15	0.9	1.531	70.3	0.61	140 (16) 0.22 (0.03)
	On/du	38.37	3KtP ThEs	24.84									Mehr als Aluminium der gleichen Dicke
Beispiel 14	166.7	T _a	0.310	0.290	81.07	0.20	0.10	0.15	1.1	1.510	68.9	0.51	137 (14) 0.25 (0.04)
	0Et	41.25	3KtP ThEs	24.84									Mehr als Aluminium der gleichen Dicke
Beispiel 15	72.92	A _c	0.146	0.366	42.3	0.65	0.10	0.15	5.3	1.598	50.6	0.49	127 (11) 0.16 (0.03)
	0Pr	71.49	3KtP ThEs	21.84									Mehr als Aluminium der gleichen Dicke
	γ	26.62	0Pr	1.0									
		63.23	0Pr										

Bemerkungen: Die Zahlen in Klammern zulgen eine Standardabweichung



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 4

Kunststoffschicht-organische Verbindungsstoffmaterialien												Zahnhalterungsmaterialien														Materiale
	1EDS (g)	H ^a (g)	H ^b (g)	HC1 (g)	Hf ₁ (g)	Hf ₂ (g)	Hf ₃ (g)	Hf ₄ (g)	Hf ₅ (g)	Hf ₆ (g)	Hf ₇ (g)	Hf ₈ (g)	Hf ₉ (g)	Hf ₁₀ (g)	Hf ₁₁ (g)	Hf ₁₂ (g)	Zahnabstand abzubauen	Zeit- punkt festig- keit	Blo- durch- gangs- koeffizient	Zahnabstand abzubauen	Kompressions- abrieb	Rau- higkeit RaW. (nm)	Rau- higkeit RaW. (nm)	Rau- higkeit RaW. (nm)	Materiale	
Beispiel 16	208.3	—	3HfP ThfS 62.09	0.410	0.383	103.6	0.0	0.25	0.1	1.406	49.7	0.72	130	0.12	2.9	0.26	1.9	0.19	Weniger als Aluminium der gleichen Dicke	(0.4)(0.02)	(0.4)(0.07)	(0.2)(0.06)	(Beidelegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte)			
Beispiel 17	208.3	—	3HfP ThfS 62.09	0.410	0.383	103.6	0.0	0.25	0.1	1.406	49.7	0.78	124	0.14	3.2	0.29	1.5	0.22	Weniger wie Aluminium der gleichen Dicke	(12)(0.04)	(0.5)(0.06)	(0.4)(0.03)	(Beidelegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte)			
Beispiel 18	208.3	—	3HfP HfHfS 58.09	0.410	0.383	81.1	0.0	0.25	0.1	1.401	50.0	0.74	131	0.09	4.3	0.19	1.1	0.21	Weniger als Aluminium der gleichen Dicke	(12)(0.02)	(0.5)(0.06)	(0.3)(0.01)	(Beidelegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte)			
Beispiel 19	208.3	—	3GP ThfS 59.08	0.365	0.341	85.3	0.0	0.25	0	015GfP	9.2	1.462	49.6	0.61	121	0.15	3.3	0.25	0.0	0.22	Weniger als Aluminium der gleichen Dicke	(10)(0.02)	(0.5)(0.10)	(0.3)(0.01)	(Beidelegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte)	
Beispiel 20	187.5	Zr Orbu 38.37	3AP ThfS 17.93	0.328	0.307	77.46	0.10	0.10	0	GfA	7.8	1.533	40.9	0.59	131	0.19	3.3	0.36	1.9	0.28	Weniger als Aluminium der gleichen Dicke	(9)(0.04)	(0.7)(0.08)	(0.3)(0.05)	(Beidelegen in den mechanischen Eigenschaften und der Transparenz sowie in der Oberflächengüte)	

Bemerkungen: Die Zahlen in Klammern zeigen eine Standardabweichung

55

Polyvinylchlorid-Verarbeitungsunteralten												Zahnhaltungsmaterialien											
	HgS	H ⁺	H ⁺	HCl	H ₂ O	a	c	j	Träger- an organ- isch stoff	Wul- stige Füll- stoffe grö- ße [μm]	Kompressions- durch- druck festig- keit [N/mm ²]	Zahn- zähle- natur- stein- abrieb	Kompressions- durch- druck festig- keit [N/mm ²]	Rau- higkeit Raum- höhe [μm]	Rau- higkeit Raum- höhe [μm]	Rau- higkeit Raum- höhe [μm]	Rau- higkeit Raum- höhe [μm]	Hersteller					
Bsp. 21	187,5	Zr ⁺	(K)	(K)	(K)	(ε)	(ε)	j	organ- ische Verbün- dungen	0,5	1.530	51,1	0,59	119	0,11	4,8	0,32	1,1	0,19	weiter als Aluminium der gleichen Dicke			
Bsp. 22	208,3	Zr ⁺	OHbu	38,37	3KCl	0,374	0,349	0,10	0,25	(Bis-MP /TEGDA =9/1 62,63	1,306	6,8	1,460	52,0	0,53	131	0,22	3,3	0,31	2,3	0,29	Wandler als Aluminium der gleichen Dicke	
Bsp. 23	101,2	Zr ⁺	Dph	DlEs	0,365	0,311	99,1	0,0	0,50	1,306 45,06	7,1	1,502	31,1	0,71	121	0,11	4,1	0,22	1,5	0,19	Wandler als Aluminium der gleichen Dicke		
Bsp. 24	187,5	Zr ⁺	OHbu	38,37	IPHTat ¹	0,334	0,312	73,8	0,10	0,10 (UDMA /TEGDA =1/1 86,05	1,536	40,1	0,63	122	0,11 (11)(0,04)	4,1	0,33 (0,05)	1,5	0,22	Wandler als Aluminium der gleichen Dicke			
Bsp. 25	187,5	Zr ⁺	OHbu	38,37	IPHTat ¹	0,334	0,312	73,8	0,10	0,10 (GMA /42,65	1,505	37,5	0,74	111	0,08 (8)(0,03)	5,5	0,38 (1,2)(0,10)	2,2	0,18	Wandler als Aluminium der gleichen Dicke			
Vergleichs- bsp. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Wandler als Aluminium der gleichen Dicke	
Vergleichs- bsp. 2	208,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Schlechter in der mechanischen Eigenschaften und der Transparenz	
Vergleichs- bsp. 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Schlechter in den mechanischen Eigenschaften	

Beschränkungen: Die Zahlen in Klammern zeigen eine Standardauszeichnung

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 6

	Prozentlich-organische Verarbeitungsmaterialien						Zahnhaltegussmaterialien						Merkmale						
	TESS (g)	H ^a (g)	H ^b (g)	IC1 (g)	III ₁ (g)	II _{1,0} (a+b) (g)	i (a+b) (g)	c (g)	Gehalt an organi- schen Material- ien (%)	Zahn- festig- kalt (N/mm ²)	Zahn- festig- durch- drückt- heit (N/mm ²)	Kompressions- abrieb (mm)	Rau- higkeit (Ra ₁ , Ra ₂ , Ra ₃ , Ra ₄) (nm)	Rau- higkeit (Ra ₁ , Ra ₂ , Ra ₃ , Ra ₄) (nm)					
Vergleichs- Bsp. 4	Viertel von im Handel erhältlichen genahmten Produkten von Erdalkalialuminumboratguss/horizontalem → Kunststoffpolymerisation → Kunten	-	BISLEPP /TEGDMA =1/1	7.1	1.530	75	0.56	108	0.12 (5)(0.05)	1.1 (0.8)(0.08)	0.83 (0.8)	1.8 (1.9)(0.08)	0.81 (0.8)	Mehr als Aluminium der gleichen Dicke					
Vergleichs- Bsp. 5	Im Handel erhältliche genahmene Produkte von Erdalkalialuminumboratguss/horizontalem → Riffa (hergestellt durch eine Mechanikfunktion) → Riffa/FÜZ (Füllzähnpulpa)	-	PHMA	1.2	-	91	0.21	105	0.23 (18)(0.04)	2.2 (0.6)(0.11)	0.74 (0.6)(0.11)	26 (2.2)(0.1)	1.0 (0.1)	Schlechter in der Transparenz und Oberflächengüte					
Vergleichs- Bsp. 6	Im Handel erhältliche genahmene Produkte von Erdalkalialuminumboratguss/horizontalem → Riffa (hergestellt durch eine Mechanikfunktion) → Riffa/FÜZ (Füllzähnpulpa)	-	UDHA	19	1.522	0.0	0.58	92	0.08 (5)(0.02)	31 (4.4)(0.15)	0.46 (4.4)(0.15)	8.1 (1.1)(0.04)	0.33 (0.04)	Schlechter in der Transparenz und Oberflächengüte					
Vergleichs- Bsp. 7	208,3	-	3HEP THES 4,97	73,1	0,0	0,02	12,78	7,1	1.458	78,9	0,21	108	0,08 (6)(0.02)	3,8 (0.8)(0.12)	0,34 (0.8)(0.12)	1,3 (0.4)(0.03)	0,22 (0.4)(0.03)	Mehr als Aluminium der gleichen Dicke	
Vergleichs- Bsp. 8	72,92	AL 0,1Pr Y 21,84	0,146	0,366	42,3	0,65	0,10	BISLEPP /TEGDMA =4/6 76,03	7,8	1.611	50,2	0,10	131 (13)(0.05)	0,22 (0.2)(0.03)	4,2 (0.2)(0.03)	0,22 (0.2)(0.03)	1,4 (0.3)(0.06)	0,33 (0.3)(0.06)	Schlechter in der Transparenz
Vergleichs- Bsp. 9	65,5	T1 0,1Pr 189,0	0,155	0,280	85,57	0,70	0,25	BISLEPP /TEGDMA =9/1 57,17	6,7	-	19,6	0,13 (13)(0.05)	131 (0,18 (0,1M))	0,33 (0,1)(0.05)	2,5 (0,1)(0.05)	0,33 (0,1)(0.05)	4,9 (0,1)(0.05)	0,66 (0,1)(0.14)	Mehr als Aluminium der gleichen Dicke

Bemerkungen: Die Zahlen in Klammern zeigen eine Standardabweichung

۱۷

Zahnhaltevermögen von jungen Verteilungsmaterialen											
	H ¹	H ²	H ³	HCl	H ₃ O ⁺	a	c	i	Ungleichverteilungsdurchmesser	Material	Zählekten- abtrieb durch Kontakt- eigenschaften
	(ε)	(ε)	(ε)	(ε)	(ε)	(a+b)	(a+b)	(ε)	(ε)	Bismorp /TEGORA =9/1	2,8
Vergleichs- Exp. 10	208,3	—	3Htp Thes 2,48	0,366	0,342	72,60	0,0	0,01	0,01	13,90	78,9
Vergleichs- Exp. 11	20,83	—	3Htp Thes 99,34	0,109	0,102	28,82	0,0	4,0	0,01	69,27	15
Vergleichs- Exp. 12	70,43	—	3Htp Thes 24,84	0,055	0,051	12,61	0,0	1,0	0,01	146,9	0,8
Vergleichs- Exp. 13	208,3	—	3Htp Thes 4,97	0,368	0,314	73,14	0,0	0,02	0,02	0,7	1,517
Vergleichs- Exp. 14	208,3	—	3Htp Thes 62,09	0,410	0,383	103,6	0,0	0,25	0,05	43,32	0,05
Vergleichs- Exp. 15	208,3	—	3Htp Thes 62,09	0,410	0,383	103,6	0,0	0,25	0,05	49,7	0,05

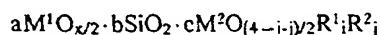
卷之三

Wie aus den in den Tabellen gezeigten Ergebnissen klar ist, ist das anorganisch-organische Verbundfüllungsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung mit überlegenen Effekten versehen, insbesondere wenn es für Zahnerhaltungsmaterialien benutzt wird, wo es eine überlegene mechanische Festigkeit und Abriebbeständigkeit und eine geeignete Konsistenz und Handhabung hat, einen Koeffizienten der Wärmeausdehnung nahe dem der Zähne und einen geringen Polymerisationsschrumpfwert zeigt und eine geeignete Transparenz und Oberflächenglättung in der Mundhöhlung zeigt. Daher wird die vorliegende Erfindung zur Zahnbehandlung sehr beitragen.

Obwohl die Erfindung im einzelnen und unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen davon beschrieben wurde, ist dem Fachmann ersichtlich, daß verschiedene Abänderungen und Modifikationen gemacht werden können, ohne sich vom Geist und Bereich der Erfindung zu entfernen.

Patentansprüche

15 1. Anorganisch-organische Dental-Verbundfüllungsmaterialien, die sichtbares Licht von 360 bis 830 nm in ihren Teilchen nicht streuen, einen Brechungsindex nD der D-Linie von Natrium im Bereich von $1,460 \leq nD \leq 1,600$ haben und die durch die folgende empirische Durchschnittsformel dargestellt sind:



20 worin bedeuten:

M^1 ist ein Mitglied oder mehrere Mitglieder, ausgewählt aus Ti, Zr, Y, La, Ta und Al, das an Si oder M^2 über den vernetzten Sauerstoff gebunden ist; und x ist die Wertigkeit von M^1 ;

M^2 ist Si und/oder Ti;

25 R^1 ist eine nicht-funktionelle Gruppe; und R^2 ist eine organische Verbindung, die mit einer organischen funktionellen Gruppe, umgesetzt ist;

i ist 0, 1 oder 2; und j ist 1, 2 oder 3, vorausgesetzt, daß i und j die Gleichung $1 \leq (i + j) \leq 3$ erfüllen; und a , b und c sind jeweils ein molares Verhältnis, vorausgesetzt, daß a , b und c die Gleichungen $0 \leq a/(a + b) \leq 0,65$ und $0,02 \leq c/(a + b) \leq 3,0$ erfüllen.

30 2. Füllungsmaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dann, wenn M^2 Si ist, R^2 die organische Verbindung ist, die umgesetzt ist mit einer funktionalen Gruppe, ausgewählt aus einer ungesättigten Doppelbindung, einer Glycidoxylgruppe, einer Aminogruppe, einer Mercaptogruppe und einer Alkoxygruppe; wenn M^2 Ti ist, dann ist R^2 eine organische Verbindung, umgesetzt mit einer funktionalen Gruppe, ausgewählt aus der ungesättigten Doppelbindung und einer Aminogruppe; und R^1 ist eine Phenylgruppe und/oder eine nicht-funktionelle Gruppe, dargestellt durch C_nH_{2n+1} , worin n 1 bis 10 ist.

35 3. Füllungsmaterialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß M^1 ein Mitglied oder mehrere Mitglieder, ausgewählt aus Zr, Y, La und Ta ist; und a und b die Gleichung $0,10 \leq a/(a + b) \leq 0,65$ erfüllen.

40 4. Füllungsmaterialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an anorganischen Material im Bereich von 10 bis 80 Gew.-% haben.

5. Füllungsmaterialien nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 50 µm haben.

6. Füllungsmaterialien nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Teilchen mit einem Silankupplungsmittel modifiziert sind.

45

50

55

60

65